Das Bandenspektrum des Bormonofluorids (BF) im Schumanngebiet

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Max Chrétien
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Das Bandenspektrum des Bormonofluorids (BF) im Schumanngebiet

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Max Chrétien
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie., AG.
1950

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. E. Miescher und Dr. P. Huber.

Basel, den 6. Dezember 1949.

Prof. Dr. Max Geiger-Huber.
Dekan.

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, 23. Jahrgang, Nr. 3, 1950.

Das Bandenspektrum des Bormonofluorids (BF) im Schumanngebiet

von **Max Chrétien** (Basel).

Zusammenfassung. Im Spektrum einer Entladung in Bortrifluoriddampf werden im Gebiet zwischen 1300 und 2100 Å vier Bandensysteme des BF-Moleküls beobachtet[1]) und mit einem Vakuumgitterspektrographen (Dispersion 8,3 Å/mm in erster Ordnung) untersucht. Ihre Schwingungsanalyse ergibt, dass sie zu Übergängen aus den angeregten Zuständen $A(^1\Pi)$, $B(^1\Sigma)$, $C(^1\Sigma)$ und $D(^1\Pi)$ in den Grundzustand $X(^1\Sigma)$ des Moleküls gehören. Ein weiteres Bandensystem zwischen 1700 und 1900 Å ist dem BO-Molekül zuzuschreiben.

Aufnahmen in der zweiten Ordnung des Gitters gestatten die Rotationsanalyse einiger Banden des Hauptsystems A—X. Für die Kernabstände ergibt sich $r_e'' = 1{,}26$ Å und $r_e' = 1{,}30$ Å. Anschliessend werden die Elektronenkonfigurationen und die Dissoziationsprodukte der BF-Terme diskutiert und das BF-Molekül mit verwandten Molekülen und dem vieratomigen BF_3 verglichen.

I. Einleitung.

§ 1. Für die Theorie der Spektren zweiatomarer Systeme bietet die Untersuchung leichter Moleküle ein besonderes Interesse, da sich bei kleiner Elektronenzahl genauere Angaben über die Struktur und Mannigfaltigkeit der Molekülterme machen lassen. Im speziellen ist für Moleküle mit gleicher Elektronenzahl eine weitgehende Übereinstimmung im Aufbau der Termschemata zu erwarten, wenigstens solange die beiden Kerne in ihren Ladungen nicht allzu unsymmetrisch sind. Dies findet man u. a. bei den Molekülen mit 13 Elektronen (N_2^+, CN, CO^+, BO, BeF) bestätigt, deren Terme von Mulliken[2]) eingehend diskutiert worden sind. Bei den Molekülen mit 14 Elektronen gehören die Spektren von N_2 und CO zu den bestuntersuchten Molekülspektren überhaupt, während bisher vom nächst unsymmetrischern dieser Reihe, dem BF-Molekül, nur wenig bekannt war. Johnson und Tawde[3]) und Dull[4]) fanden im sichtbaren Spektralgebiet diffuse Banden komplexer Struktur, die keine Ähnlichkeit mit bekannten Banden des N_2 oder

[1]) M. Chrétien und E. Miescher, Nature **163**, 996 (1949); Helv. Phys. Acta **22**, 588 (1949).

[2]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 48 (1932).

[3]) R. C. Johnson und N. R. Tawde, Phil. Mag. **13**, 501 (1932).

[4]) R. B. Dull, Phys. Rev. **47**, 458 (1935).

des CO zeigen. DULL[4]) hält es deshalb für möglich, dass diese Banden nicht dem BF, sondern eventuell dem BF_2 oder dem BF_3 angehören. Hingegen besitzen die von DULL[4]) und STRONG und KNAUSS[5]) beschriebenen, zwischen 2840 und 3550 Å liegenden Banden die gleiche Struktur wie die Banden der dritten positiven Gruppe des CO-Moleküls; ihre Rotationsanalyse wurde von PAUL und KNAUSS[6]) durchgeführt und es ist als sicher anzunehmen, dass sie zum Übergang zwischen zwei Elektronenzuständen des BF-Moleküls gehören, die den Zuständen $b\,^3\Sigma$ und $a\,^3\Pi$ des CO entsprechen. Zum gleichen untern Zustand $a\,^3\Pi$ des BF führt ein zweites, kürzerwelliges Bandensystem (2630—2830 Å)[5]), das vielleicht den $3A$-Banden ($c\,^3\Sigma - a\,^3\Pi$) des CO analog ist (vgl. Fig. 5).

Neben den Triplettzuständen sind bei N_2 und CO zahlreiche Singulettzustände bekannt, zu denen auch der Grundzustand $X\,^1\Sigma$ gehört. Insbesondere ergibt der Übergang aus dem ersten angeregten Singulettzustand $A\,^1\Pi$ in den Grundzustand beim CO das intensivste Bandensystem (vierte positive Gruppe) seines Spektrums. Es war deshalb anzunehmen, dass der entsprechende $^1\Pi$–$^1\Sigma$-Übergang auch im Spektrum des BF auftreten sollte, dies um so mehr, als $A\,^1\Pi - X\,^1\Sigma$-Systeme auch in den ultravioletten Spektren der mit BF verwandten Moleküle BCl[7])[8]), BBr[7])[9]), AlF[10]), AlCl[7])[11]), und AlBr[12])[13]) wohlbekannt sind. Man wird die Lage des $^1\Pi$-Zustandes von BF einerseits höher als bei den erwähnten Halogeniden des Bors und andrerseits tiefer als bei N_2 und CO abschätzen und wird danach das $A\,^1\Pi - X\,^1\Sigma$-System bei der langwelligen Grenze des Schumanngebietes (ca. 2000 Å) erwarten, was auch der Grund sein dürfte, dass es bisher der Beobachtung entgangen ist.

Neben dem speziellen Interesse, das sich aus der Vergleichsmöglichkeit mit den isoelektrischen Molekülen N_2 und CO und den schon bekannten Halogeniden der Metalle der dritten Gruppe ergibt, bietet eine Untersuchung des BF-Spektrums im Vakuumgebiet noch ein allgemeineres insofern, als bis jetzt nur wenige Banden-

[5]) H. M. STRONG und H. P. KNAUSS, Phys. Rev. **49**, 740 (1936).
[6]) F. W. PAUL und H. P. KNAUSS, Phys. Rev. **54**, 1072 (1938).
[7]) E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **8**, 279 (1935).
[8]) G. HERZBERG, Canad. J. Res. A **19**, 127 (1941).
[9]) E. ROSENTHALER, Helv. Phys. Acta **13**, 355 (1940).
[10]) G. D. ROCHESTER, Phys. Rev. **56**, 305 (1939).
[11]) W. HOLST, Z. Phys. **93**, 55, (1934); Spektroskopische Untersuchungen an Aluminiumverbindungen, Dissertation, Stockholm 1935.
[12]) H. G. HOWELL, Proc. Roy. Soc. A **148**, 696 (1935).
[13]) G. G. JENNERGREN, Nature **161**, 315 (1948). Ark. Mat. Astr. Fys. **35** A, Nr. 22 (1948).

spektren unterhalb 2000 Å bekannt sind[14]). Das liegt einerseits daran, dass dieses Gebiet mit geeigneten Lichtquellen kaum systematisch untersucht worden ist, andererseits bildet der mit zunehmender Anregungsenergie immer wahrscheinlicher werdende strahlungslose Zerfall der Moleküle vielfach die Ursache für das Fehlen diskreter Emissionsspektren.

II. Experimentelles.

§ 2. *Die Lichtquelle.* Als Lichtquelle diente ein wassergekühltes Entladungsrohr mit Elektroden aus Aluminium, wie es in Fig. 1 schematisch dargestellt ist.

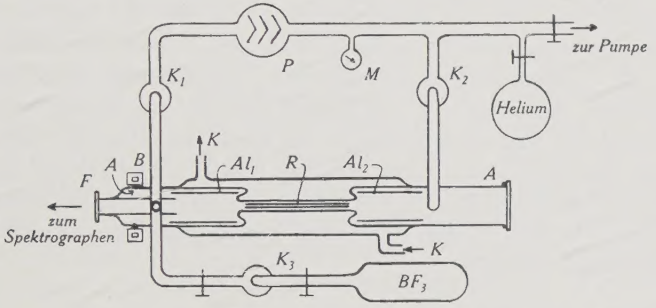

Fig. 1.

Entladungsrohr mit Kreislauf.

R = Pyrexrohr, Innendurchmesser 3 mm, Länge 10 cm; Al_1, Al_2 = Aluminiumelektroden; K = Kühlung; B = Kühlring; A = Kittstellen; F = Fenster (Flussspat oder Lithiumfluorid); K_1, K_2, K_3 = Kühlfallen; P = Hg-Diffusionspumpe; M = Quecksilbermanometer.

Als Spannungsquelle wurde ein 6kV-Transformator (50 Per.) mit Vorwiderstand verwendet. Zur Erzielung einer möglichst grossen Leuchtdichte wurde die Entladung durch ein Pyrexrohr bis auf einen Durchmesser von etwa 3 mm eingeschnürt. Als Träger der Entladung diente Helium von 10 bis 20 mm Hg Druck, das in einem geschlossenen Kreislauf zirkulierte und in zwei auf der Temperatur der flüssigen Luft gehaltenen Kühlfallen K_1 und K_2 dauernd gereinigt wurde; K_1 enthielt etwas Aktivkohle. In der Kühlfalle K_3 befand sich Bortrifluorid, das einer handelsüblichen Bombe ohne weitere Reinigung entnommen wurde, in kondensiertem Zustand. Die Menge des verdampfenden BF_3, das in der Nähe der Elektrode Al_1 in den Heliumkreislauf eingeführt wurde, war klein und liess sich durch Heben und Senken des flüssige Luft ent-

[14]) J. C. Boyce, Rev. Mod. Phys. **13**, 25 (1941).

haltenden Dewargefässes an K_3 leicht regulieren. Nach dem Durchgang durch die Entladungsstrecke kondensierte das BF_3 in der Kühlfalle K_2; von dort wurde es nach beendetem Versuch nach K_3 zurückdestilliert und aus dem Kreislauf entfernt.

Die ganze Apparatur bestand aus Pyrexglas und wurde auch bei längerem Betrieb kaum angegriffen. Das Fenster F (Lithiumfluorid oder Flusspat), das das Entladungsrohr vom Spektrographen trennte, musste nach 4 bis 5 Betriebsstunden wegen einsetzender Trübung ersetzt werden.

Die Benützung eines Heliumkreislaufes erwies sich als sehr wirksam für die Reinhaltung des BF-Spektrums. Vor allem liessen sich trotz der Verwendung von gefetteten Hahnen und Kittstellen in unmittelbarer Nähe der Entladungsstrecke die CO-Banden (4. pos. Gruppe), die bekanntlich im Gebiet zwischen 1600 und 2000 Å sehr leicht als Verunreinigung auftreten, vollständig unterdrücken. Wasserstoff, der von der gekühlten Kohle nur wenig adsorbiert wird, reagierte mit dem Bortifluorid und wurde in den Kühlfallen entfernt. Das H_2-Kontinuum und das Viellinienspektrum unterhalb 1700 Å waren deshalb nur vor oder unmittelbar nach dem ersten Einleiten von BF_3 in den Kreislauf bemerkbar und verschwanden bei normalem Betrieb.

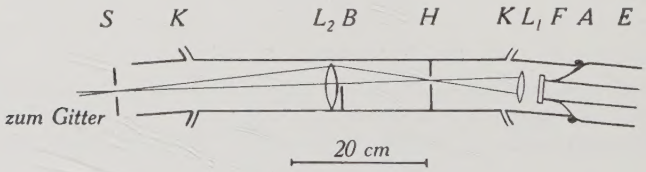

Fig. 2. *Vorzerlegung.*
S = Spektrographenspalt; K = Kugelschliffe; L_1, L_2 = Flusspatlinsen; B = Blende; H = Hilfsspalt; F = Fenster; A = Kittstellen; E = Entladungsrohr.

Das Entladungsrohr war durch evakuierte Glasrohre von 2,5 cm Durchmesser mit dem Spektrographen verbunden. Zur Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt des Spektrographen diente bei den Aufnahmen in der ersten Ordnung des Gitters eine Flusspatlinse von 10 cm Brennweite; für Aufnahmen in der zweiten Ordnung wurde zur Eliminierung des intensiven Lichtes erster Ordnung (3500—4000 Å) eine Vorzerlegung von ähnlicher Art benützt, wie sie von Scheibe u. a.[15]) und Curry und Herzberg[16]) beschrieben worden ist. Sie ist in Fig. 2 schematisch dargestellt.

[15]) G. Scheibe, F. Povenz und C. F. Lindström, Z. phys. Chem. B **20**, 283 (1933).
[16]) J. Curry und G. Herzberg, Ann. Phys. **19**, 7 (1934).

Die Lichtquelle wird durch eine Linse L_1 auf den Hilfsspalt H (Breite ca. 0,5 mm) abgebildet. Durch eine zweite, zur Hälfte abgeblendete Linse L_2 entsteht bei geeigneter Justierung ein spektral zerlegtes Bild von H in der Ebene des Spektrographenspaltes, so dass nur das Licht eines begrenzten Wellenlängenbereiches auf den Spalt selbst fällt. Zufolge der grossen Dispersion des Flusspates unterhalb 2000 Å genügt diese Zerlegung, um die erste Ordnung auf den Aufnahmen völlig zu unterdrücken. Die für die Justierung nötige Beweglichkeit von Lichtquelle und Hilfsspalt gegenüber dem Spektrographen wurde durch Verwendung von Kugelschliffen erreicht.

§ 3. *Der Spektrograph.* Als Spektrograph stand ein 1-m-Gitter von 8,3 Å/mm Dispersion in erster Ordnung (total 60000 Linien, Eaglesche Aufstellung) zur Verfügung. Ilford Q1-Platten ergaben kontrastreiche und schleierfreie Aufnahmen und gestatteten eine sichere Trennung von zwei Linien in einem Abstand von 8 bis 10 μ (ca. 3 cm^{-1} bei 1700 Å in erster Ordnung). Die Breite des Spaltes betrug 5 bis 7 μ, die Expositionszeit 2 bis 20 Minuten.

Eine Neukonstruktion des Vakuumgefässes und der Pumpanlage gestattete ein rasches und sauberes Arbeiten mit dem Spektrographen. Mit einer Pfeiffer-Duplexpumpe (Pumpleistung 1,5 Lit/sec) als Vorpumpe und einer Holweckmolekularpumpe (Konstruktion der Brown, Boweri & Cie., 6 Lit/sec) liess sich der erforderliche Druck von einigen Tausendsteln Millimetern Hg in 6 bis 7 Minuten Pumpzeit erreichen.

§ 4. *Auswertung der Platten.* Als Bezugslinien für die Wellenlängenbestimmung wurden Linien von B I und B II, die auch bei schwächster Exposition genügend stark auftraten, verwendet. Bei starker Belastung des Entladungsrohres (0,4 Å) zeigen die Aufnahmen zahlreiche Linien anderer Atome vor allem des Silicium, deren Wellenlängen mit grosser Genauigkeit bekannt sind[17]). Damit war es einerseits möglich, die Fehler zu bestimmen, die sich bei linearer Interpolation der Wellenlängen ergeben, andererseits konnten die Wellenlängen einiger Borlinien, über die sich teilweise widersprechende Angaben vorliegen, kontrolliert werden. Die so erhaltenen Werte stehen innerhalb der Messgenauigkeit von 0,03 Å in völliger Übereinstimmung mit den von Bowen[18]) und Edlèn[19]) angegebenen Wellenlängen, während sich gegenüber den Werten von Selwyn[20]) oft erhebliche Abweichungen zeigen.

[17]) C. C. Kiess, J. Res. Nat. Bur. Stand. **21**, 185 (1938).
[18]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231 (1927).
[19]) B. Edlèn, Z. Phys. **73**, 476 (1931).
[20]) E. W. H. Selwyn, Proc. Phys. Soc. London **41**, 392 (1929).

Als Anschlusswerte wurden deshalb für 4 Linien: 2089,59 und 1825,89 Å für Aufnahmen in der zweiten Ordnung des Gitters, 1623,99 und 1362,46 Å für die erste Ordnung, die Wellenlängen von Bowen und Edlèn übernommen; die Werte, die sich damit für die übrigen Borlinien ergeben, sind zusammen mit denjenigen von Selwyn, Bowen und Edlèn in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.
Wellenlängen von Borlinien (Å).

	I	Bowen (B I) und Edlèn (B II)	Selwyn	Vorliegende Messung
B I	10	2090,25	2090,24	2090,26
B I	9	89,59	89,51	89,59*
B I	2		67,84	67,88
B I	2		67,28	67,35
B II	2	1842,80	1842,85	1842,81
B I	7	26,42	26,52	26,39
B I	6	25,89	25,97	25,89*
B I	4		18,41	18,34
B I	3		17,90	17,84
B I	5		1667,42	1667,26
B I	6		66,99	66,85
B II	3	1624,37	24,38	24,35
B II	1	24,16		24,17
B II	5	23,99	24,06	23,99*
B II	1	23,77		23,78
B II	3	23,57		23,57
B II	5	1378,95[21])		1378,92
B II	5	62,46		62,46*

Die Intensitäten I beziehen sich auf die eigenen Aufnahmen.
* Anschluss an die Werte von Bowen und Edlèn.

Zur Kontrolle wurden die Banden der 4. pos. Gruppe des CO aufgenommen und die Wellenlängen ihrer Kanten zwischen 1840 und 2000 Å auf dieselbe Weise gemessen. Sie stimmten innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm$ 0,03 Å mit den von Read[22]) angegebenen Werten überein.

III. Ergebnisse.

§ 5. Das Spektrum der BF_3-Entladung wurde im Schumanngebiet zwischen 2100 und 1200 Å untersucht. Unterhalb 1300 Å wird es durch die einsetzende Absorption des Flusspates in zuneh-

[21]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 310 (1925).
[22]) D. N. Read, Phys. Rev. **46**, 571 (1934).

mendem Masse geschwächt und auf den Aufnahmen immer stärker vom Streulicht überdeckt. In Fig. 3 ist eine Aufnahme, wie sie mit einer Stromstärke von 0,1 A in der ersten Ordnung des Gitters bei einer Expositionszeit von 5 Minuten erhalten wurde, im Gebiet zwischen 2100 und 1420 Å wiedergegeben. Man erkennt darauf im langwelligen Teil ein wohlausgebildetes und äusserst intensives, mit

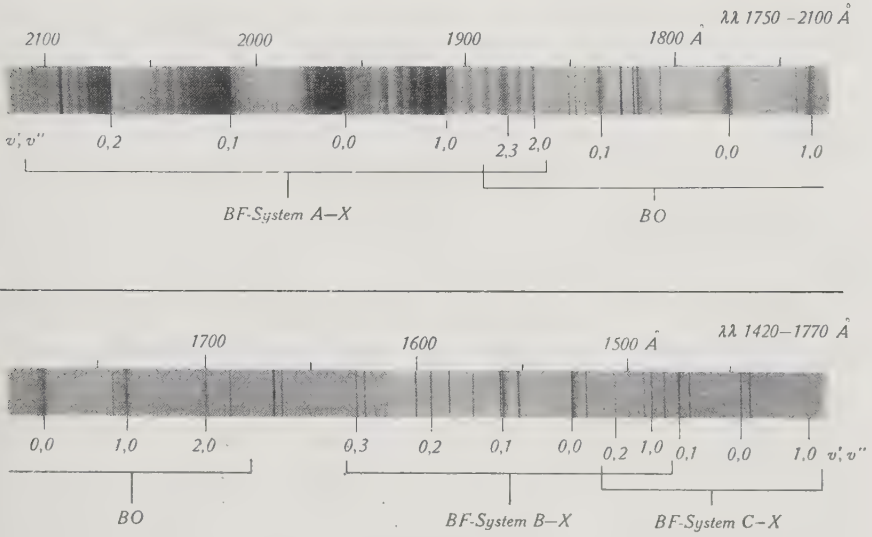

Fig. 3.
Spektrum der BF_3-Entladung zwischen 1420 und 2100 Å.

A—X bezeichnetes Bandensystem; es zeigt eine ausgeprägte Gliederung in Gruppen mit konstantem v'—v'' und erstreckt sich zum Teil noch ins Quarzgebiet.

Wesentlich schwächer als A—X erscheinen die kürzerwelligen Systeme B—X (1630—1480 Å) und C—X (1520—1400 Å), deren Banden teilweise ein fast linienartiges Aussehen besitzen. Neben den drei Systemen A—X, B—X und C—X zeigt Fig. 3 noch einige mit BO bezeichnete, bisher nicht beschriebene Banden. Näheres darüber findet sich in § 14.

Unterhalb 1400 Å wurden weitere, schwächere Banden gefunden, die sich in ein System D—X einordnen lassen; ihre Wellenlängen liegen zwischen 1380 und 1340 Å. Aufnahmen im Sichtbaren mit einem Glasspektrographen und im nahen Ultraviolett mit einem Quarzspektrographen ergaben, dass sich mit der verwendeten Lichtquelle sowohl die Banden von Johnson und Tawde[3]) als auch die beiden Triplettsysteme [4])[5])[6]) leicht erhalten lassen. Mit

Tabelle 2.

$B^{11}F$-Kanten des Systems A—X.

1	2	3	4	5	6	7
ν	I	v', v''	Z	ber. − beob.	$\Delta\nu^i$ beob.	$\Delta\nu^i$ ber.
47356	00	8,10	Q	+12		
47378	0		R			
47531	0	7,9	Q	+1		
47553	1		R			
47682	1	6,8	Q	−2		
47707	2		R			
47817	2	5,7	Q	−1		
47941	3	4,6	Q	−1		
47970	3		R			
48056	4	3,5	Q	−1	+97	+91
48086	4		R			
48160	5	2,4	Q	+2	+86	+88
48192	5		R		+84	
48258	6	1,3	Q	+3	+88	+86
48295	6		R		+86	
48354	7	0,2	Q	−2	+86	+83
48388	7		R		+84	
48541	00	8,9	Q	+7		
48556	0		R			
48731	0	7,8	Q	+2		
48750	1		R			
48905	2	6,7	Q	−1		
48927	2		R			
49065,3	3	5,6	Q	−4,2	+63	+63
49086,5	3		R		+63	
49210,4	5	4,5	Q	−3,1	+58	+59
49233,2	5		R		+58	
49344,5	6	3,4	Q	−0,2	+55	+54
49369,8	6		R		+51	
49471,9	7	2,3	Q	+1,1	+51	+50
49498,1	7		R			
49592,8	9	1,2	Q	+1,3	+48	+47
49620,2	9		R			
49709,2	10	0,1	Q	−1,3	+45	+44
49737,6	10		R		+43	

1	2	3	4	5	6	7
ν	I	v', v''	Z	ber. − beob.	$\Delta\nu^i$ beob.	$\Delta\nu^i$ ber.
50654	2	3,3	Q	+2		
50676,0	3		R			
50804,7	6	2,2	Q	+1,8		
50827,0	6		R			
50950,0	9	1,1	Q	−0,1		
50972,3	9		R			
51088,7	9	0,0	Q	−2,6		
51111,7	9		R			
51217	0	7,6	R			
51419,7	1	6,5	Q	−4,6		
51434,2	1		R			
51620,1	3	5,4	Q	−2,8		
51635,8	3		R			
51808,4	5	4,3	Q	−0,6		
51825,8	5		R			
51989,4	6	3,2	Q	−0,3	−22	−22
52006,1	6		R		−23	
52161,3	7	2,1	Q	+1,0		−29
52179,8	7		R		−31	
52327,8	6	1,0	Q	+0,3	−33	−36
52346,7	6		R		−36	
52471	0	7,5	Q	−2		
52482	0		R			
52706	1	6,4	Q	−1		
52720	1		R			
52929,7	2	5,3	Q	−1,1		
52944,5	2		R			
53140,6	3	4,2	Q	+0,7		
53156,1	3		R			
53343,9	4	3,1	Q	+1,0	−63	−63
53359,2	4		R		−65	
53538,9	4	2,0	Q	+1,6	−72	−71
53555,0	4		R		−72	

ν = Wellenzahl in cm^{-1}; $\Delta\nu$ = Isotopieaufspaltung $B^{11}F$—$B^{10}F$ in cm^{-1}; Z = Zweig.

einem kleinen Flusspatspektrographen liess sich das $A-X$-System gleichzeitig mit den beiden Triplettsystemen aufnehmen. Seine Intensität ist schätzungsweise 3mal resp. 10mal grösser als die der Triplettsysteme $b-a$ und $c-a$.

Die Schwingungsstruktur der BF-Bandensysteme.

§ 6. *System $A-X$.* Die Banden dieses Systems sind rotabschattiert und besitzen zwei Kanten, die Q-Kante und die kürzerwellige R-Kante. Ihre Zuordnung zu den Schwingungsquantenzahlen v' und v'' ergibt sich unmittelbar, insbesondere ist die Gruppe $\Delta v = 0$ am Fehlen einer messbaren Isotopieaufspaltung $B^{11}F-B^{10}F$ leicht erkennbar. Die Intensitätsverteilung ist normal, ein Abbrechen, das auf Prädissoziation schliessen liesse, wird nicht beobachtet. Die Wellenzahlen der Kanten, die Intensitäten und die Einordnung der $B^{11}F$-Banden sind in den vier ersten Kolonnen der Tabelle 2 angegeben.

In Tabelle 3 sind die Wellenzahlen der Q-Kanten von $B^{11}F$ in ein Kantenschema eingeordnet. Sie lassen sich durch folgende Formel darstellen:

$$\begin{aligned} \nu = 51151{,}4 &+ 1271{,}8\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 15{,}0\ (v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ &+ 0{,}10\ (v' + \tfrac{1}{2})^3 - 0{,}017\ (v' + \tfrac{1}{2})^4 \\ &- 1400{,}6\ (v'' + \tfrac{1}{2}) + 11{,}2\ (v'' + \tfrac{1}{2})^2 \\ &- 0{,}016\ (v'' + \tfrac{1}{2})^3, \end{aligned} \qquad (1)$$

welche praktisch identisch ist mit der Nullinienformel. Die Differenzen zwischen den nach (1) berechneten und den beobachteten Werten sind aus Kolonne 5 der Tabelle 2 zu ersehen.

Isotopie. Neben den Banden des $B^{11}F$-Moleküls treten, dem Häufigkeitsverhältnis $B^{10}:B^{11} = 1:4$ entsprechend geschwächt, die Banden von $B^{10}F$ auf. Zur Berechnung der Isotopieaufspaltung diente die Formel[23]):

$$\begin{aligned} \Delta\nu^i = \nu - \nu^i = (1-\varrho)\ &[\omega_e'\ (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_e''\ (v'' + \tfrac{1}{2})] \\ (1-\varrho^2)\ &[\omega_e' x_e' (v' + \tfrac{1}{2})^2 - \omega_e'' x_e'' (v'' + \tfrac{1}{2})^2] \end{aligned} \qquad (2)$$

mit

$$\varrho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \sqrt{\frac{A_1 \cdot A_2}{A_1 + A_2} \cdot \frac{A_1^i + A_2}{A_1^i \cdot A_2}}$$

Mit den Massenwerten:

$$A_1 = 11{,}013\ (B^{11}); \quad A_1^i = 10{,}016\ (B^{10}); \quad A_2 = 19{,}005\ (F^{19})$$

erhält man

$$\varrho = 1{,}0310.$$

[23]) G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur (1939), p. 124.

Tabelle 3.

Kantenschema der Q-Kanten des A—X-Systems.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	1379,5	1355									
0	**51088,7**	**49709,2**	**48354**								
	1239,1	1240,8	1239								
	1377,8	1357,2	1335								
1	**52327,8**	**50950,0**	**49592,8**	**48258**							
	1211,1	1211,3	1211,9	1214							
	1377,6	1356,6	1332,8	1312							
2	**53538,9**	**52161,3**	**50804,7**	**49471,9**	**48160**						
		1182,6	1184,7	1182	1184						
		1354,5	1335	1310	1288						
3		**53343,9**	**51989,4**	**50654**	**49344,5**	**48056**					
			1151,2	1154		1154					
			1332,2			1269					
4			**53140,6**	**51808,4**		**49210,4**	**47941**				
				1121,3			1124				
				1309,6			1248				
5				**52929,7**	**51620,1**		**49065,3**	**47817**			
					1086			1088			
					1286			1223			
6					**52706**	**51419,7**		**48905**	**47682**		
						1051			1049		
									1200		
7						**52471**			**48731**	**47531**	
										1010	
										1185	
8										**48541**	**47356**

Die Übereinstimmung der berechneten und der beobachteten Werte von $\Delta\nu^i$, die einander in den Kolonnen 6 und 7 der Tabelle 2 gegenübergestellt sind, sichert eindeutig die Zugehörigkeit der Banden zum BF-Molekül.

§ 7. *Systeme B—X und C—X.* Die Schwingungsstruktur dieser beiden Systeme ist von ebenso einfacher Art wie im A—X-System. Die Bandengruppen laufen hier jedoch mit zunehmenden r-Werten nach kürzern Wellenlängen. In derselben Richtung sind auch die einzelnen Banden abschattiert; sie besitzen nur eine Kante (P-Kante), was auf Übergänge vom Typus ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ schliessen lässt. Die

Tabelle 4.

P-Kanten des $B^{11}F$ der Systeme B—X, C—X und D—X.

1	2	3	4	5	6	7
ν	I	S	v', v''	ber. − beob.	$\Delta\nu^i$ beob.	$\Delta\nu^i$ ber.
61419,8	1	BX	0,3	−0,4		
61777,6	0	BX	1,4	+0,6	+104	+112
62134,2	00	BX	2,5	−0,1		
62750,6	3	BX	0,2	+0,1	+78	+79
63086,3	2	BX	1,3	+0,7	+66	+70
63420,4	1	BX	2,4	0,0	+55	+62
63750,7	0	BX	3,5	+0,2		
64104,2	6	BX	0,1	+0,3	+36	+37
64418,0	4	BX	1,2	+0,3	+27	+28
64729,9	2	BX	2,3	−0,7	+16	+20
65038,5	0	BX	3,4	−1,3		
65481,5	5	BX	0,0	−0,7		
65771,7	2	BX	1,1	+0,4	−14	−13
66384,8	4	CX	0,2	+0,9		
66636,9	3	CX	1,3	−0,4		
66881,6	1	CX	2,4	−0,2		
67121,3	0	CX	3,5	−0,9		
67147,9	2	BX	1,0	+0,5	−54	−55
67349,6	0	CX	4,6	−0,1		
67414,5	3	BX	2,1	−0,2	−63	−64
67676,4	1	BX	3,2	+0,9		
67736,5	5	CX	0,1	+1,3	+39	+39
67965,7	4	CX	1,2	+0,2	+32	+33
68189,1	1	CX	2,3	−1,0	+22	+27
68403	0	CX	3,4	+1		
68615	00	CX	4,5	0		
68826	00	CX	5,6	−11		
69112,8	5	CX	0,0	−0,2		
69316,9	4	CX	1,1	+1,1		
69519,3	2	CX	2,2	−1,8		
70692,4	3	CX	1,0	+0,4	−49	−51
70868,7	4	CX	2,1	+0,9	−56	−57
71040,4	2	CX	3,2	+0,1		
71210,4	1	CX	4,3	−4,9		
71381 ?	00	CX	5,4	−16		
72262	1	DX				
72287*	1	DX	0,0			
72574*	0	DX	1,1			
73915	0	DX				
73955*	0	DX	1,0			
74189	0	DX				
74214 *	0	DX	2,1			

ν = Wellenzahl in cm^{-1} S = System

$\Delta\nu^i$ = Isotopieaufspaltung $B^{11}F - B^{10}F$ in cm^{-1} * = Q-Kante

intensivsten Linien des P-Zweiges fallen in der Nähe der Kante praktisch aufeinander, wodurch sich das linienartige Aussehen einiger Banden erklärt.

Die Daten der Banden der beiden Systeme sind in den Tabellen 4, 5 und 6 enthalten; in Tabelle 4 sind auch die Isotopieaufspaltungen, soweit sie messbar waren, angegeben.

Für die Werte der Termkonstanten ergibt sich:

System B—X:

$$\nu_e = 65334{,}1\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e' = 1693{,}0\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e' x_e' = 12{,}7\ \text{cm}^{-1};$$
$$\omega_e'' = 1398{,}8\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e'' x_e'' = 11{,}3\ \text{cm}^{-1}.$$

System C—X:

$$\nu_e = 69007{,}7\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e' = 1608{,}8\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e' x_e' = 14{,}3\ \text{cm}^{-1};$$
$$\omega_e'' = 1397{,}5\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e'' x_e'' = 11{,}3\ \text{cm}^{-1}.$$

Die ω_e''-Werte der Systeme $B-X$ und $C-X$ stimmen bis auf kleine Abweichungen, die daher rühren dürften, dass sie aus P-Kanten berechnet sind, mit dem aus dem A X-System erhaltenen ω_e'' überein. Die drei Systeme haben also denselben untern Zustand, der nach dem Charakter der Übergänge B X und $C-X$ als $^1\Sigma$-Term angenommen werden muss. Damit ist auch der Zustand A als $^1\Pi$-Term bestimmt.

§ 8. *System D—X.* Von diesem System konnten vier violettabschattierte, zweiköpfige Banden vermessen werden, deren Wellenzahlen und Einordnung am Schlusse der Tabelle 4 wiedergegeben sind. Aus der Differenz $\nu_{1,1} - \nu_{1,0}$ ergibt sich ω'' zu 1381 cm^{-1}, was mit der Grundfrequenz des BF-Moleküls übereinstimmt. Für die Konstanten des obern Termes D, der nach der Struktur der Banden ein $^1\Pi$-Term sein dürfte, findet man:

$$\nu_e = 72140\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e' = 1696\ \text{cm}^{-1};\ \omega_e' x_e' = 14\ \text{cm}^{-1}.$$

Bei noch kürzern Wellenlängen finden sich weitere, schwache Banden, deren Beobachtung jedoch durch die starke Zunahme des Streulichtes unterhalb 1350 Å erschwert ist und für die keine Einordnung gefunden werden konnte. Violettabschattierte Kanten liegen bei 1302,4/1297,2/92,2; 1218,8/16,9 Å, rotabschattierte bei 1208,3/07,3; 1178/75/72 Å. Genauere Angaben über die Struktur der Banden sind aus dem erwähnten Grunde nicht möglich; auch bleibt es fraglich, ob sie zum BF-Molekül gehören.

Eine Zusammenstellung aller Konstanten der Singulett- und der Tripletterme[4])[5])[6]) von BF findet sich in Tabelle 9.

Tabelle 5. Kantenschema der P-Kanten des B—X-Systems.

v' \ v''	0		1		2		3		4		5
0	**65481,5**	1377,3	**64104,2**	1353,6	**62750,6**	1330,8	**61419,8**				
	1666,4		1667,5		1667,4		1666,5				
1	**67147,9**	1376,2	**65771,7**	1353,7	**64418,0**	1331,7	**63086,3**	1309,7	**61777,6**		
			1642,8				1643,6		1642,8		
2			**67414,5**				**64729,9**	1309,5	**63420,4**	1286,2	**62134,2**
									1617,9		1616,5
3					**67676,4**				**65038,5**	1287,8	**63750,7**

Tabelle 6. Kantenschema der P-Kanten des C—X-Systems.

v' \ v''	0		1		2		3		4		5		6
0	**69112,8**	1376,3	**67736,5**	1351,7	**66384,8**								
	1579,6		1580,4		1580,9								
1	**70692,4**	1375,5	**69316,9**	1351,2	**67965,7**	1328,8	**66636,9**						
			1551,8		1553,6		1552,2						
2			**70868,7**	1349,4	**69519,3**	1330,2	**68189,1**	1307,5	**66881,6**				
					1522,2				1521				
3					**71040,4**				**68403**	1282	**67121,3**		
											1494		
4							**71210,4**				**68615**	1265	**67349,6**
													1476
5									**71381**				**68826**

Die Rotationsstruktur der BF-Banden.

§ 9. Die Wellenzahlen der Linien der drei Zweige R, Q und P einer $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Bande lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:

$$\begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + 2B' + (3B' - B'')J + (B' - B'')J^2 + 2(D' + D'')J^3 + (D' + D'')J^4 \\ \nu_Q &= \nu_0 \quad + (B' - B'')J + (B' - B'')J^2 + (D' - D'')J^2(J+1)^2 \\ \nu_P &= \nu_0 \quad + (B' + B'')J + (B' - B'')J^2 - 2(D' + D'')J^3 + (D' + D'')J^4 \end{aligned} \qquad (3)$$

worin J die Rotationsquantenzahl des untern Zustandes ist. Die erste und die dritte Formel gelten auch für die beiden Zweige einer $^1\Sigma - {}^1\Sigma$-Bande, wo der Q-Zweig stets fehlt.

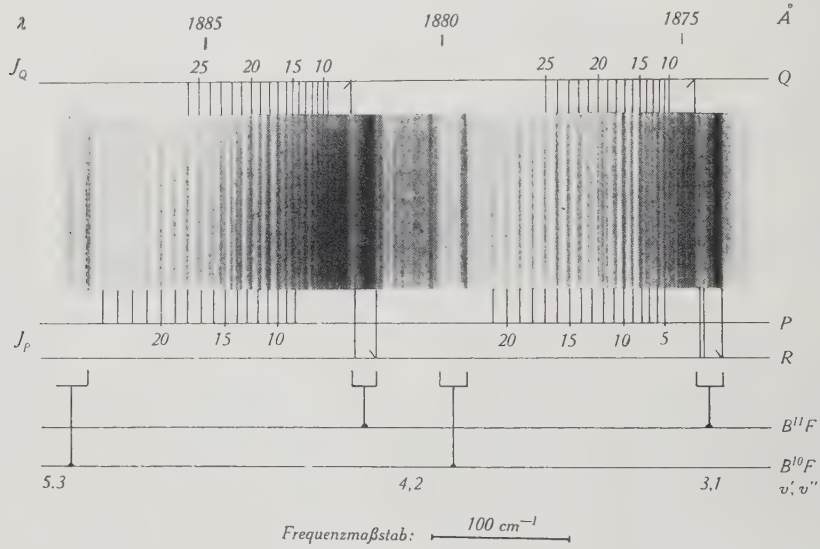

Fig. 4.

Rotationsstruktur der A—X-Banden.

Ausschnitt aus einer Aufnahme in der zweiten Ordnung des Gitters. Expositionszeit 10 Min. Vergrösserung ca. 25-fach.

§ 10. Auf Aufnahmen in der zweiten Ordnung des Gitters ist die Rotationsstruktur einiger A—X-Banden genügend aufgelöst, um eine Analyse zu ermöglichen. In den R-Zweigen sind jeweils nur wenige Linien am Anfang des Zweiges voneinander getrennt; Linien des rücklaufenden Teiles des Zweiges konnten in keiner Bande beobachtet werden. Die P- und Q-Zweige sind von $J \sim 5$ an aufgelöst und bis $J(P) = 20$ bis 25, $J(Q) = 25$ bis 30 messbar, wo sie von der nächstfolgenden Bande überdeckt werden. Die Trennung der beiden Zweige bietet keine Schwierigkeit, da bei der gleichen

Wellenlänge zwei benachbarte Q-Linien einen kleineren Abstand haben als zwei benachbarte P-Linien.

Fig. 4 zeigt einen Ausschnitt aus einer Aufnahme der A—X-Banden in etwa 2.5-facher Vergrösserung. Die R-Zweige erscheinen darin nicht aufgelöst (im Original lassen sich bei der 3,1-Bande 6, bei der 4,2-Bande 4 R-Linien vermessen); bei den P- und Q-Zweigen, besonders der 3,1-Bande ist das mehrmalige Überschneiden gut sichtbar.

§ 11. Trägt man die Frequenzen der P- und Q-Linien mit einer provisorischen J-Numerierung gegen J auf, so ergeben sich nach (3) zwei Parabelbogen. Die Numerierung der Zweige liess sich bei allen untersuchten Banden bis auf $\pm$ 1 dadurch bestimmen, dass 1. die Q-Parabel beim ν-Wert der Q-Kante den J-Wert 1 haben und ihr Scheitel bei $J = -\frac{1}{2}$ liegen muss und 2. die P-Parabel die Q-Parabel bei $J = 0$ schneidet. In den R-Zweigen war die Numerierung unmittelbar gegeben, da sie, wenn überhaupt, bis $J = 0$ aufgelöst waren.

Aus der Kombination der 3 möglichen Numerierungen des P-Zweiges mit denen des Q-Zweiges ergaben sich 9 Möglichkeiten für die Numerierung der Rotationslinien einer Bande. Die Benützung der Beziehungen

$$\begin{aligned} \Delta_1 F' &= R(J) - Q(J) \qquad\quad Q(J+1) - P(J+1) \\ \Delta_1 F'' &= R(J) - Q(J+1) = Q(J) \qquad - P(J+1) \end{aligned} \tag{4}$$

zur Bestimmung der richtigen Numerierung war wegen der schlechten Auflösung der R-Zweige nur bei der 0,1-Bande möglich. In (4) sind die Korrekturglieder, die wegen der Λ-Aufspaltung des Π-Terms auf der rechten Seite der Gleichung anzubringen sind, vernachlässigt; ihr Einfluss erwies sich bei den kleinen J-Werten, bis zu denen alle drei Zweige beobachtet werden konnten, als unmessbar klein.

Bei den andern Banden ergab sich die Numerierung daraus, dass in der Reihenfolge

$$v', v'' = 0,1; \quad 2,1; \quad 3,1; \quad 3,2; \quad 4,2$$

je zwei benachbarte Banden entweder das untere oder das obere Schwingungsniveau gemeinsam haben, d. h. dass entweder die Reihen

$$\begin{aligned} &\Delta_1 F' - Q(J+1) \quad P(J+1) - 2B'(J+1) - 4D'(J+1)^3 \\ \text{oder} \quad &\Delta_1 F'' - Q(J) \quad - P(J+1) - 2B''(J+1) - 4D''(J+1)^3 \end{aligned} \tag{5}$$

bei beiden Banden übereinstimmen müssen.

Die richtige Numerierung der Zweige konnte auch auf eine andere, von der ersten unabhängige Weise, gefunden werden. Nach (5) gibt die graphische Darstellung der $\Delta_1 F$ bei Vernachlässigung der Grössen D zwei Geraden mit den Steigungen $2B'$ und $2B''$, die sich auf der J-Achse in $J = -1$ schneiden. Von den neun aus der Extra-

Tabelle 7.

Rotationslinien von A—X-Banden (cm^{-1}).

J	0,1-Bande			2,1-Bande			3,1-Bande		
	R	Q	P	R	Q	P	R	Q	P
0	49711,9			52163,8			53346,7		
1	14,6	49709,0*		66,2	52161,3*		49,3	53343,6*	
2	17,4			68,7			51,3		
3	19,6			70,8			53,0		
4	21,8			72,5	52158,2	52148,2	54,7	53341,0	53330,2
5	23,8			74,1	57,5	43,6	56,1	39,6	25,7
6	25,8		49688,9	75,7	56,1	39,5		37,9	21,7
7	27,5	49704,8	85,0		54,5	35,2		36,2	17,1
8	29,0	03,5	80,8		52,9	30,8		34,2	12,6
9	30,5	02,3	77,3		51,0	26,2		31,6	07,2
10	31,9	00,8	72,7		48,8	21,1		29,1	02,1
11	33,2	49699,3	68,2		46,1	15,6		26,2	53296,1
12		97,6	63,5		43,6	10,2		22,8	90,1
13		95,4	58,8		40,1	04,8		19,4	83,9
14	49737,6*	93,1	53,9	52179,3*	37,1	52098,5	53359,2*	15,7	77,6
15		90,9	48,5		33,8	92,6		11,7	70,8
16		88,7	43,8		30,3	86,3		07,5	63,5
17		86,2	38,1		26,2	79,8		02,9	56,4
18		83,5	32,7		22,2	72,8		53298,1	49,3
19		80,8	27,1		17,8	65,7		92,7	41,9
20		78,1	21,4		13,5	58,4		87,3	34,5
21		74,6	15,2		08,6	50,8		81,6	26,9
22		71,2	09,3		03,7	43,2		75,9	18,7
23		67,7	03,2		52098,5	35,1		69,7	
24		64,3	49596,8		92,6	27,0		63,5	
25		60,6			86,9	18,6			
26		56,6			80,9				
27		52,7			74,7				
28		48,5			68,7				
29		43,8			61,9				
30		39,4			55,7				
31		35,2			48,1				

* Kante.

Tabelle 7.

Rotationslinien von A—X-Banden (cm^{-1}) (Fortsetzung).

J	3,2-Bande			4,2-Bande		
	R	Q	P	R	Q	P
0				53145,7		
1		51989,4*		47,7	53140,6*	
2						
3				49,9		
4		51986,7	51973,2	51,3		
5		85,0	68,6		53138,1	
6		83,4	63,4		36,1	
7		81,8	58,8		34,1	
8		79,9	54,3		32,1	53110,4
9		78,0	48,9		29,6	
10		75,6	43,5		26,8	00,3
11		73,2	37,8		23,7	53093,8
12		70,5	32,1		20,6	88,7
13		67,5	26,2		16,9	82,2
14	52006,1*	64,2	20,0	53156,1*	12,9	76,0
15		60,7	13,5		09,0	69,0
16		57,2	07,3		04,8	61,9
17		53,4	00,6		00,3	54,6
18		48,9	51893,3		53094,9	47,0
19		44,5	85,8		90,1	39,1
20		40,0	78,0		84,5	31,0
21		35,4			78,6	22,8
22					72,6	14,1
23					66,2	05,4
24					60,0	52996,7
25					52,9	86,6
26					45,9	76,5
27					39,1	66,4
28					31,0	

* Kante.

polation der Parabeln (3) erhaltenen Numerierungsmöglichkeiten führen je drei zu Geradenpaaren mit denselben Steigungen $2B'$ und $2B''$. Somit erhält man drei verschiedene Wertepaare B', B'', aus denen sich nach der Formel

$$\nu_{RK} - \nu_{QK} = -\frac{(B'+B'')^2}{4(B'-B'')}$$

drei Werte für den Abstand der R-Kante von der Q-Kante berechnen lassen; der Vergleich mit dem gemessenen Wert lässt dann erkennen, welches die richtigen B-Werte sind. Bei der 0,1-Bande z. B.

erhält man für $\nu_{RK} - \nu_{QK}$ die drei Werte: 33,2; 28,5; 23,5 cm^{-1}, während der gemessene Wert 28,6 cm^{-1} beträgt. Sind die B-Werte gefunden, so ergibt sich die richtige J-Numerierung dadurch, dass für sie die Geraden $\Delta_1 F'$ und $\Delta_1 F''$ durch $J = -1$ gehen müssen.

Die Wellenzahlen der Rotationslinien der fünf analysierten Banden $v', v'' = 0,1; 2,1; 3,1; 3,2; 4,2$ sind in Tabelle 7 wiedergegeben.

§ 12. Es war nicht möglich, die Zweige bis zu so hohen J-Werten zu beobachten, dass eine Abweichung der $\Delta_1 F$ von der Linearität in J feststellbar wurde (vgl. Formel (5)). Die Werte der Konstanten D wurden deshalb mit der Formel

$$D = \frac{4 B^3}{\omega^2}$$

berechnet, wobei für B die Werte eingesetzt wurden, die man aus (5) bei Vernachlässigung von D erhält. Die etwas genaueren B-Werte, die sich unter Berücksichtigung der D als Mittelwerte von $(\Delta_1 F + 4 D (J+1)^3)/2 (J+1)$ ergeben, sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Ihre wahrscheinlichen Fehler betragen $\pm$ 0,003 cm^{-1}. Innerhalb dieser Grenzen stimmen aus verschiedenen Banden erhaltene Werte desselben B_v überein.

Tabelle 8.

Rotationskonstanten B_v (cm^{-1})

v', v''	B'_v	B''_v
0,1	1,414	1,489
2,1	1,380	1,493
3,1	1,363	1,495
3,2	1,361	1,474
4,2	1,335	1,473

In Aufnahmen der kurzwelligen Systeme B—X und C—X erscheinen die Rotationslinien nur in *einem* Zweig, dem R-Zweig, getrennt und die Nullücke lässt sich in keiner Bande beobachten. In solchen Fällen ist eine Analyse nur möglich, wenn die Rotationskonstanten des einen Zustandes schon bekannt sind[24]). Eine Analyse wurde bei der am besten aufgelösten 0,0-Bande des B—X-Systems versucht, doch gelang es nicht, eine ganz eindeutige J-Zuordnung vorzunehmen, da die Bestimmung der kleinen Grösse $B'-B''$ aus den Abständen der R-Linien einerseits, die Extrapolation von B''_0 aus den gemessenen Werten von B''_1 und B''_2 andererseits

[24]) G. Herzberg, loc. cit., p. 145.

mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Die beiden möglichen Numerierungen ergeben für B_0' die Werte 1,66 und 1,67 cm^{-1}.

Tabelle 9.
Konstanten des $B^{11}F$ (cm^{-1}).

Term	A_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α	$D_e \cdot 10^6$	r_e in Å
c	$x+38651{,}4$							
$b\ ^3\Sigma$	$x+31869{,}98$	1631,40	23,10		1,634	0,0205	4,2[c])	1,220
$a\ ^3\Pi$	x	1323,64	9,40		1,412	0,0179		1,312
$D\ ^1\Pi$	72140	1696	14					$< r_X$
$C\ ^1\Sigma$	69007,7	1608,8	14,3					$< r_X$
$B\ ^1\Sigma$	65334,1	1693,0	12,7		(1,66)[b])			1,21[b])
$A\ ^1\Pi$	51151,4	1271,8	15,0	+0,10[a])	1,423	0,018	7,14[d])	1,304
$X\ ^1\Sigma$	0	1400,6	11,2	+0,016	1,518	0,017	7,13[d])	1,262

[a]) $\omega_e z_e = -0{,}017$ cm^{-1}.
[b]) B_0 resp. r_0.
[c]) D_0.
[d]) Berechnet aus $D_e = 4\, B_e^3 \cdot \omega_e^{-2}$.

§ 13. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Schwingungs- und Rotationsanalysen, zusammen mit den schon bekannten Daten der Tripletterme[4])[5])[6]), zusammengestellt. Die Grössen B_e und α sind aus den B_v-Werten nach der Beziehung

$$B_v = B_e - \alpha\,(v + \tfrac{1}{2})$$

berechnet; die Ungenauigkeit der α dürfte $\pm$ 0,002 cm^{-1} betragen. Mit den nach der Formel von Pekeris[25]) aus B_e, ω_e und $\omega_e x_e$ berechneten Werten, $\alpha(A\ ^1\Pi) = 0{,}021$; $\alpha(X\ ^1\Sigma) = 0{,}017$ cm^{-1}, stehen sie in guter Übereinstimmung.

Spektren anderer Borverbindungen.

§ 14. Auf allen Aufnahmen finden sich einige, bisher unbekannte, rotabschattierte Banden (vgl. Fig. 3), deren Wellenzahlen sich durch die Formel:

$$\begin{aligned}\nu = 56670 &+ 1300\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 15\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ &- 1886\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 14\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\end{aligned}$$

darstellen lassen. Die Übereinstimmung von ω_e'' mit der Grundfrequenz des BO-Moleküls (1885,4 cm^{-1}) spricht dafür, dass dieses System zum BO-Molekül gehört, dessen langwellige Banden 2200 bis 3400 Å auf den Aufnahmen stark auftreten; da jedoch keine Isotopenbanden beobachtet werden konnten, kann diese Zuordnung nicht als ganz gesichert gelten. Die Banden, deren Rotations-

[25]) C. L. Pekeris, Phys. Rev. **45**, 98 (1934).

struktur nicht aufgelöst ist, besitzen vier Kanten und dürften zu einem Übergang aus einem $^2\Pi$-Zustand in den $^2\Sigma$-Grundzustand des Moleküls gehören. Die in Tabelle 10 wiedergegebenen Wellenzahlen beziehen sich auf die stärkste der vier Kanten; die zum Teil grossen Abweichungen der berechneten Werte von den gemessenen rühren von der Messungenauigkeit der schwachen Banden her, teils dürfte auch ein stark veränderlicher Abstand zwischen Kante und Nullücke ihre Ursache sein.

Tabelle 10.

Wellenzahlen der BO-Banden.

ν	I	v', v''	ber. − beob.
53422	0	2,3	−19
53962	0	1,2	0
54517	2	0,1	+ 3
55222	0	2,2	−20
55790	1	1,1	0

ν	I	v', v''	ber. − beob.
56376	4	0,0	+ 1
57030	0	2,1	0
57647	3	1,0	0
58231	1	3,1	+10
58865	1	2,0	+22

Dieselben Banden traten auch auf, wenn BCl_3- oder BBr_3-Dampf an Stelle von BF_3 in den Heliumkreislauf eingeführt wurde. Hingegen ergaben sich auf den Aufnahmen, die teils am Gitter, teils mit einem kleinen Flusspatspektrographen (Göttinger Modell) erhalten wurden, ausser den bekannten $^1\Pi$—$^1\Sigma$-Systemen im Quarzultraviolett keine neuen Bandenspektren von BCl und BBr. Die den B—X- und C—X-Systemen des BF analogen Banden fehlen in ihren Spektren vollständig, so dass man annehmen muss, dass diese Moleküle in den Zuständen B und C strahlungslos zerfallen.

Wurde ausser dem Halogendampf noch Wasserstoff zugeleitet, so trat bei 1920 A eine neue, wenn auch schwache Bande auf, die nach ihrer weiten Rotationsstruktur nur zum BH-Molekül gehören kann. Bei dieser Wellenlänge ist nach Douglas[26]) die 0,0-Bande des $C\,^1\Sigma$—$X\,^1\Sigma$-Systems zu erwarten. Eine Rotationsanalyse war jedoch nicht möglich, da hiezu die Dispersion des Flusspatspektrographen nicht ausreichte; Gitteraufnahmen konnten wegen der kleinen Intensität der Bande vorläufig keine erhalten werden.

IV. Diskussion.

§ 15. *Das Termschema des BF-Moleküls.* Die Untersuchung des BF-Spektrums im Schumanngebiet führte, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, zur Auffindung von vier neuen Banden-

[26]) A. E. Douglas, Canad. J. Res. A **19**, 27 (1941).

systemen, die alle zu Übergängen in den gesuchten Grundzustand $X\,^1\Sigma$ des BF-Moleküls gehören. Das Termschema dieses Moleküls, in dem damit unter Einschluss der Tripletterme[4])[5])[6]) acht Niveaus bekannt sind, ist in Fig. 5 dargestellt und zeigt, wie zu erwarten war, eine weitgehende Analogie mit demjenigen des CO-Moleküls.

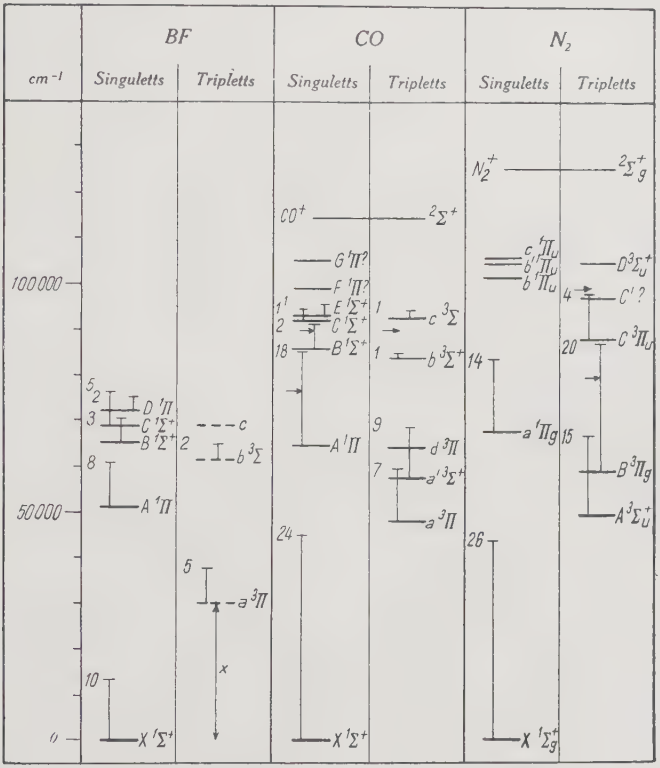

Fig. 5.
Termschemata der Moleküle BF, CO und N_2.

Die Übereinstimmung mit N_2 ist weniger vollständig, was durch die Symmetrie des N_2-Moleküls bedingt ist. Die Höhe der Tripletterme über dem Grundzustand ist beim BF unbekannt, da bisher keine Kombinationsübergänge beobachtet werden konnten; diese Terme sind deshalb in Fig. 5 gestrichelt eingezeichnet. Die kurzen Striche und die beigeschriebenen Zahlen geben die Lage und die Quantenzahl v des höchsten beobachteten Schwingungsniveaus; die Pfeile bedeuten Prädissoziationsgrenzen. Einige hochangeregte Terme des CO und des N_2 sind weggelassen worden. In Tabelle 11 sind die

Werte von A_e, ω_e, $\omega_e x_e$ und r_e der drei Terme $X\,^1\Sigma$, $A\,^1\Pi$ und $a\,^3\Pi$ des BF den entsprechenden Werten des CO und N_2 einerseits und des BCl und BBr andererseits gegenübergestellt.

Tabelle 11.

	$X\,^1\Sigma$				$A\,^1\Pi$					$a\,^3\Pi$					Literatur
	ω_e	$\omega_e x_e$	r_e	$k \cdot 10^{-3}$	A_e	ω_e	$\omega_e x_e$	r_e	$k \cdot 10^{-3}$	A_e	ω_e	$\omega_e x_e$	r_e	$k \cdot 10^{-3}$	
N_2	2359,6	14,4	1 09	695	69289,7	1692,3	13,3	1,21	435	kein analoger Term					27)
CO	2169 3	13,3	1,13	605	65084,3	1514,7	17,2	1,23	355	48652	1793 3	14,5	1,21*	447	22) 27)
BF	1400,6	11,2	1,26	322	51151,4	1271,8	15,0	1,30	283	x	1323,6	9,4	1,31	318	
BCl	839,1	5,1	1,72	256	36750,9	849,0	11,4	1,69	255	nicht beobachtet					8)
BBr	684,3	3 5	1,89	239	33935,3	637,6	17,6	1,87	203						9)

A_e, ω_e, $\omega_e x_e$, $k = \omega_e^2/4\,B_e$ in cm^{-1}; r_e in Å. *) r_0.

Die starke Zunahme der ω_e-Werte beim Übergang vom BBr zum BF ist teils eine Folge der Abnahme der reduzierten Masse μ, teils rührt sie von der starken Verschiedenheit der Kernabstände her. Eine die Bindung charakterisierende Grösse, welche den Einfluss der Masse und des speziellen Gleichgewichtsabstandes der Kerne eliminiert, ist die von Mecke[28]) definierte Bindungsgrösse $k = \omega_e^2/4\,B_e$, die angibt, welche Arbeit zu leisten ist, um bei Hookeschem Kraftgesetz den Kernabstand von r_e auf $2\,r_e$ zu vergrössern. Wie Mecke an einer grossen Zahl von Beispielen gezeigt hat, erweist sich in der Regel diese Grösse innerhalb einer Gruppe ähnlicher Moleküle als weitgehend konstant. Die erhebliche Abweichung, die der k-Wert des BF-Grundzustandes gegenüber den entsprechenden Werten von BCl und BBr zeigt, weist darauf hin, dass der Bindungscharakter beim Fluorid von wesentlich anderer Art ist.

Der Vergleich der isoelektronischen Moleküle N_2, CO, BF ergibt, wie zu erwarten ist, dass mit abnehmender Symmetrie des Moleküls der Abstand r_e der Kerne zunimmt, während gleichzeitig A_e, ω_e und k abnehmen. Auf ähnliche Gesetzmässigkeiten bei den Molekülen mit 22 Elektronen (BCl, CS, PN, SiO, AlF) und mit 40 Elektronen (BBr, CSe, AsN, GeO) ist von Herzberg[8]) hingewiesen worden.

§ 16. *Die Elektronenkonfiguration der BF-Terme.* Die mit den 14 Elektronen des Bors und des Fluors gebildete Konfiguration:

$$KK\,(z\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(w\pi)^4\,(x\sigma)^2\colon\ {}^1\Sigma^+, \qquad \text{(Ia)}$$

[27]) H. Sponer, Molekülspektren (1936).
[28]) R. Mecke, Leiziger Vorträge **1931**, p. 23.

enthält lauter abgeschlossene Schalen und bildet zweifellos, wie im Falle des CO- und des N_2-Moleküls, auch beim BF den Grundzustand des Moleküls. Die Elektronen der beiden äussersten Schalen $(w\pi)$ und $(x\sigma)$ sind annähernd gleich stark gebunden[29]) und ihre Reihenfolge lässt sich nur empirisch bestimmen.

Beim CO muss zur Erklärung der beobachteten Termreihenfolge angenommen werden, dass die tiefsten Π-Terme des Singulett- und des Triplettsystems, $A\,^1\Pi$ bzw. $a\,^3\Pi$, die Konfiguration:

$$KK\,(z\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(w\pi)^4\,(x\sigma)\,(v\pi):\ ^3\Pi_r,\ ^1\Pi, \qquad \text{(IIa)}$$

besitzen, d. h. dass die $(x\sigma)$-Elektronen schwächer gebunden sind als die $(w\pi)$-Elektronen und deshalb zuerst angeregt werden. $(v\pi)$ ist ein stark lockerndes Elektron; dementsprechend sind die Schwingungsfrequenzen dieser beiden Zustände wesentlich kleiner und die Gleichgewichtsabstände grösser als im Grundzustande (s. Tabelle 11). Beim BF-Molekül stösst die Annahme derselben Konfiguration für die Π-Terme auf die Schwierigkeit, dass nach den Messungen von Paul und Knauss[6]) der $a\,^3\Pi$-Term, dessen Höhe über dem Grundzustand man nicht kennt, im Gegensatz zum CO verkehrt ist. Die Analogie mit CO liesse sich nur unter der Annahme aufrechterhalten, dass der reguläre $^3\Pi$-Term im BF-Spektrum bisher nicht beobachtet worden wäre und dass der Term $a\,^3\Pi$ zu einer höher angeregten Konfiguration gehörte (entsprechend dem $d\,^3\Pi$-Term des CO, s. Fig. 5). Gegen diese wenig wahrscheinliche Hypothese spricht, dass beide Π-Zustände des BF eine gegenüber allen andern Zuständen merklich und etwa in gleichem Mass gelockerte Bindung zeigen; man wird sie deshalb viel eher als zu derselben Elektronenkonfiguration gehörend betrachten und wird so zur Annahme geführt, dass beim BF für die Konfiguration der tiefsten Π-Terme nicht IIa, sondern

$$KK\,(z\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(x\sigma)^2\,(w\pi)^3\,(u\sigma):\ ^3\Pi_i,\ ^1\Pi, \qquad \text{(IIb)}$$

zu wählen ist, womit man einen verkehrten $^3\Pi$-Term bilden kann. Die $(w\pi)$-Elektronen erweisen sich damit als schwächer gebunden als die $(x\sigma)$-Elektronen, so dass für die Konfiguration des Grundzustandes statt Ia,

$$KK\,(z\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(x\sigma)^2\,(w\pi)^4:\ ^1\Sigma^+ \qquad \text{(Ib)}$$

zu schreiben ist. Die Lockerung der Bindung der Π-Zustände gegenüber dem Grundzustand ist, wie man aus Tabelle 11 ersieht, beim BF viel weniger ausgeprägt als beim CO. Daraus ist zu schliessen,

[29]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 50 (1932).

dass die Abnahme an Bindungsvermögen zwischen einem $(w\pi)$- und einem $(u\sigma)$-Elektron kleiner ist als zwischen einem $(x\sigma)$- und einem $(v\pi)$-Elektron.

Unter den für die nächsthöhern Terme möglichen Konfigurationen:

$$KK\,(z\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(x\sigma)^2\,(w\pi)^3\,(v\pi)\colon\ {}^{1,3}\Sigma^+,\ {}^{1,3}\Delta, \qquad \text{(IIIa)}$$

$$KK\,(z\sigma)^2\,(y\sigma)^2\,(x\sigma)\ \ (w\pi)^4\,(u\sigma)\colon\ {}^{1,3}\Sigma^+, \qquad \text{(IIIb)}$$

die beide die gefundene Termfolge erklären würden, wird man IIIb den Vorzug geben, da $(v\pi)$ als stark lockernd bekannt ist, während die Bindung in den Zuständen $B\,{}^1\Sigma$ und $b\,{}^3\Sigma$ sogar noch stärker ist als im Grundzustand (s. Tabelle 9). Nach IIIb wäre also anzunehmen, dass $(u\sigma)$ stärker bindend ist als $(x\sigma)$ (oder weniger lockernd als $(x\sigma)$, da $(x\sigma)$ beim BF möglicherweise lockernd ist). Die Konfiguration IIIa scheint beim $a'\,{}^3\Sigma$-Zustand des CO (s. Fig. 5) verwirklicht zu sein, wofür der kleine ω-Wert (1182 cm^{-1} gegenüber 2169 cm^{-1} beim Grundzustand) dieses Zustandes spricht.

Es liegt nahe, dieselben Konfigurationen: Ib, IIb und IIIb auch zur Deutung des Termschemas des AlH-Moleküls, das ebenfalls 14 Elektronen besitzt, zu verwenden (ein K ist dabei durch σ^2 zu ersetzen). Gegenüber den von Douglas[26]) vorgeschlagenen Konfigurationen:

$$KL\,(y\sigma)^2\,(x\sigma)^2\colon\qquad {}^1\Sigma^+, \qquad \text{(Ic)}$$

$$KL\,(y\sigma)^2\,(x\sigma)\ \ (v\pi)\colon\qquad {}^3\Pi_r,\ {}^1\Pi, \qquad \text{(IIc)}$$

$$KL\,(y\sigma)^2\ \ (v\pi)^2\colon\qquad {}^3\Sigma^-,\ {}^1\Sigma^+,\ {}^1\Delta^+, \qquad \text{(IIIc)}$$

die aus denjenigen des BH-Moleküls durch Hinzufügen der vollständigen L-Schale des Aluminiumatoms entstehen, haben sie den Vorzug, dass sie einen verkehrten $^3\Pi$-Term geben, wie er von Holst[30]) beschrieben wird, während der entsprechende Term des BH[31]) regulär ist, und dass der angeregte $^1\Sigma$-Term nicht durch den Sprung zweier Elektronen aus dem Grundzustand entsteht. Für das BH-Molekül, in dessen Grundzustand keine π-Elektronen zur Verfügung stehen, ist nach den von Douglas angenommenen Konfigurationen zu erwarten, dass im Gegensatz zu AlH $^1\Sigma^*$—$X\,^1\Sigma$-Übergänge nur mit kleiner Intensität auftreten (vgl. dazu § 14).

§ 17. *Die Dissoziationsprodukte.* Als Dissoziationsprodukte des Grundzustandes $X\,^1\Sigma$ des BF-Moleküls sind ausser unangeregten Atomen, $B(^2P)$ und $F(^2P)$, auch Ionen, $B^+(^1S)$ und $F^-(^1S)$, aus denen nach den Zuordnungsregeln ebenfalls ein $^1\Sigma$-Zustand gebildet

[30]) W. Holst, Z. Phys. **86**, 338 (1933).

[31]) G. M. Almy und R. B. Horsfall, Phys. Rev. **51**, 491 (1937).

werden kann, in Betracht zu ziehen. Bei grossem Kernabstand liegt die Potentialkurve des Ionenzustandes um den Betrag $I-A$ über derjenigen des Atomzustandes, wenn I die Ionisierungsarbeit der Bors und A die Elektronenaffinität des Fluors bezeichnet. Von einer Ionenbindung kann dann gesprochen werden, wenn die Ionenkurve die Asymptote der Atomkurve bei einem Kernabstand r_s schneidet, der gross gegen den Gleichgewichtsabstand r_e des Moleküls ist. Als quantitatives Kriterium wird von HERZBERG[32]) für Ionenbindung $r_s/r_e > 2{,}0$, für Atombindung $r_s/r_e < 1{,}5$ angegeben. Haben die beiden Potentialkurven gleiche Rasse, so tritt eine Überschneidung streng genommen nicht ein und der Grundzustand dissoziiert dann stets in neutrale Atome. Da die „Abstossung" der Potentialkurven ihren Verlauf nur in unmittelbarer Nähe des „Schnittpunktes" beeinflusst, bleibt die Unterscheidung zwischen Atomkurven und Ionenkurven trotzdem sinnvoll: im *einen* Grenzfall nehmen die Kräfte zwischen den beiden Molekülpartnern für $r > r_e$ exponentiell, im andern proportional mit r^{-2} ab.

In Tabelle 12 sind für einige Moleküle die Werte von $I-A$[33]), r_s, r_e und r_s/r_e zusammengestellt; r_s ist nach der Formel:

$$r_s\,(\text{Å}) = 300 \cdot 10^8 \cdot \frac{4{,}81 \cdot 10^{-10}}{I-A}$$

berechnet, worin $I-A$ in eV einzusetzen ist,

Tabelle 12.

	$I-A$ (eV)	r_s (Å)	r_e (Å)	r_s/r_e	Literatur
BF	8,3—4,1 = 4,2	3,4	1,26	2,7	
BCl	8,3—3,8 = 4,5	3,2	1,72	1,9	[8])
BBr	8,3—3,6 = 4,7	3,1	1,89	1,6	[9])
AlF	6,0—4,1 = 1,9	7,6	—	—	
AlCl	6,0—3,8 = 2,2	6,5	2,14	3,0	[11])
AlBr	6,0—3,6 = 2,4	6,0	2,32	2,6	[13])

Man ersieht aus den Werten von r_s/r_e, dass die Bindung im Grundzustand bei den Molekülen BF, AlCl, AlBr (und vermutlich auch AlF) weitgehend ionogen sein muss, während BCl und BBr Grenzfälle darstellen.

Die Erfahrung zeigt, dass eine Bestimmung der Dissoziationsenergie durch Extrapolation der Schwingungsquanten bei Ionen-

[32]) G. HERZBERG, loc. cit., p. 276.
[33]) A. G. GAYDON, Dissociation Energies (1947) p. 93.

zuständen zu unzuverlässigen Resultaten führt[34]) und meistens zu kleine Werte ergibt. Im Falle des BF liefert dieses Verfahren für $D''(X\,^1\Sigma)$ den Wert 45800 cm^{-1}. Man wird deshalb $D''(X\,^1\Sigma)$ besser nach der Gleichung $D'' + E_a = D' + A_e$ aus der Dissoziationsenergie D' des $A\,^1\Pi$-Zustandes zu berechnen versuchen, was möglich ist, falls sich über die Anregungsenergie E_a der Dissoziationsprodukte des angeregten Terms plausible Annahmen machen lassen. Ein Zerfall unter Anregung des Fluoratoms ist sicher auszuschliessen, da der erste in Frage kommende Fluorterm*) mit 104730 cm^{-1} viel zu hoch über dem Grundzustand liegt. Der erste angeregte Borterm, der mit dem ^2P-Term des Fluoratoms zu einem Singuletterm führen kann, ist der ^2S-Term mit einer Anregungsenergie von 40040 cm^{-1}. Mit dem aus den Schwingungsquanten des $A\,^1\Pi$-Terms extrapolierten Wert, $D' = 17250$ cm^{-1}, ergeben sich für D'' die beiden Werte 68400 cm^{-1} (8,5 eV) und 28350 cm^{-1} (3,4 eV), je nachdem $E_a = 0$ oder $E_a = 40040$ cm^{-1} angenommen wird. Der zweite Wert dürfte auszuschliessen sein, da die Dissoziationsenergien des Grundzustandes beim BBr und BCl 4,2 bzw. 5,4 eV betragen und man für D'' von BF einen grössern und nicht einen kleineren Wert erwartet. Die von der Berechnung des D' herrührende Unsicherheit dürfte 4000 cm^{-1} nicht übersteigen; somit ergibt sich:

$$D'' = 68400 \pm 4000\ cm^{-1} = 8{,}5 \pm 0{,}5\ eV.$$

Dieser Wert steht auch in einem plausibeln Verhältnis zu den Dissoziationsenergien von CO und N_2, über deren Grösse allerdings immer noch einige Unsicherheit herrscht. Die kritische Diskussion von Wicke[35]) spricht für den Herzbergschen Wert von 9,14 eV für CO und den Gaydonschen Wert 9,76 eV für N_2 und ergäbe eine monotone Abnahme mit wachsender Unsymmetrie des Moleküls.

Was die höher angeregten Singulettzustände betrifft, so ist eine einigermassen sichere Zuordnung zu getrennten Atomen wegen der Mannigfaltigkeit der angeregten Borterme nur beim $B\,^1\Sigma$-Term möglich. Wird sein D' aus $\omega^2/4\,\omega x$ berechnet, was erfahrungsgemäss meistens zu grosse Werte[36]) ergibt, so erhält man $D'(B) + A_e = 120000$ cm^{-1}; andererseits geben der obige Wert für D'' und $E_a = 40040$ cm^{-1} für $D'' + E_a = 110000$ cm^{-1}, was für den Zerfall des $B\,^1\Sigma$-Zustandes in $F(^2P)$ und $B(^2S)$ spricht.

[34]) A. G. Gaydon, loc. cit., p. 95.

*) Die Dublettaufspaltung des Fluors bleibt wegen ihrer Kleinheit (400 cm^{-1}) ausser Diskussion.

[35]) E. Wicke, Naturwiss. **35**, 335 (1948).

[36]) A. G. Gaydon, loc. cit., p. 203.

Auch beim $a\,^3\Pi$-Term, für den nach § 16 dieselbe Elektronenkonfiguration wie für den $A\,^1\Pi$-Term anzunehmen ist, scheint eine Zuordnung zu unangeregten Atomen am wahrscheinlichsten. Bestimmt man seine Dissoziationsenergie durch lineare Extrapolation, so kann man ihn bei ca. 35000 cm^{-1} lokalisieren. Wie es sein soll, käme er tiefer zu liegen als der $A\,^1\Pi$-Zustand; das Kombinationssystem $a\,^3\Pi - X\,^1\Sigma$ würde ins Gebiet 2500 bis 3500 Å fallen. Das analoge System des CO (Cameron-Banden) liegt zwischen 2000 und 2600 Å.

§ 18. Man wird erwarten, dass beim Fluorid die gegenüber dem Chlorid und dem Bromid verstärkte Ionogenität der $(B-X)$-Bindung sich auch beim Vergleich der zweiatomigen Moleküle BX mit den vieratomigen BX_3 bemerkbar macht. Tabelle 13 enthält als

Tabelle 13.

	$K \cdot 10^5$ $\frac{dyn}{cm}$	r_0 (Å)	D'' (eV)	$\frac{Q}{3}$ (eV)	Literatur
BF	7,73	1,26	8,5		
BF_3	6,69	1,30		6,7	[37] [38]
BCl	3,39	1,72	5,4		[8]
BCl_3	3,30	1,73		4,2	[39] [40]
BBr	2,61	1,89	4,2		[9]
BBr_3	2,50	1,87		3,1	[39] [40]

Q ist berechnet nach der Gleichung:

$$Q = Q_{BX_3} + L_B + 3/2\, L_{X_2} + 3/2\, D_{X_2}$$

Q_{BX_3} = Bildungswärme des gasförmigen BX_3 aus den Elementen;
L_B = Sublimationswärme des Bors;
L_{X_2} = Verdampfungswärme von X_2;
D_{X_2} = Dissoziationsenergie von X_2.

Die Werte von Q_{BX_3}, L_B, L_{X_2} und D_{X_2} sind den Tabellen von Bichowsky und Rossini[41]) entnommen. Die Grösse D_{F_2} wird dort mit 63 kcal/Mol angegeben; mit den neuerdings vorgeschlagenen Werten 50 kcal/Mol[42]) und 35 kcal/Mol[43]) wäre die in Tabelle 13 angegebene Zahl für $Q/3$ beim BF_3 um 0,1 resp. 0,3 eV herabzusetzen.

[37]) C. R. Bailey, J. B. Hale und J. W. Thompson, Proc. Roy. Soc. A **161**, 107 (1937).

[38]) H. A. Lévy und L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc., **59**, 2085 (1937).

[39]) T. F. Anderson, E. N. Lassettre und D. M. Yost, J. Chem. Phys. **4**, 703 (1936).

[40]) C. O. Brockway, Rev. Mod. Phys. **8**, 231 (1936).

[41]) F. R. Bichowsky und F. D. Rossini, The Thermochemistry of the Chemical Substances (1936).

[42]) A. D. Caunt und R. F. Barrow, Nature **164**, 753 (1949).

[43]) R. L. Potter, J. Chem. Phys. **17**, 957 (1949); vgl. auch Nature **165**, 224 (1950).

Erweiterung einer von Herzberg[8]) gegebenen Zusammenstellung, die Werte der Abstände $r_0(B-X)$ und der Kraftkonstanten $K(B-X)$ der BX- und der BX_3-Moleküle. Die K-Werte der vieratomigen Moleküle entstammen ihren Ultrarot- und Ramanspektren, die der zweiatomigen sind, um vergleichbare Werte zu erhalten, aus dem Abstand der beiden ersten Schwingungsniveaus $\omega = \Delta G''_{1/2} = \omega_e - 2\omega_e x_e$ nach der Formel $K = 4\pi^2 c^2 \mu \omega^2$ berechnet. Q ist die Bildungswärme von gasförmigem BX_3 aus gasförmigem Bor und dissoziiertem Fluor. Ein Einfluss der Heteropolarität der $(B-F)$-Bindung lässt sich beim Vergleich von $\boldsymbol{D''}$ mit $1/3\,Q$ wegen der geringen Genauigkeit dieser Werte nicht feststellen. Bei allen drei Halogeniden ist $\boldsymbol{D''}$ merklich grösser als die mittlere Abtrennarbeit $1/3\,Q$ eines Halogenatoms vom vieratomigen Molekül. Von Miescher[44]) sind analoge Verhältnisse auch bei andern Halogeniden der Elemente der dritten Gruppe des periodischen Systems und von Skinner[45]) und Samuel[46]) für weitere Gruppen von Molekülen diskutiert worden.

Trotz dieser Unterschiede in der Bindungsenergie zeigen sich beim Chlorid und beim Bromid zwischen den Kraftkonstanten K des vieratomigen und des zweiatomigen Moleküls nur geringfügige Unterschiede und die Abstände $r_0(B-X)$ des vieratomigen Moleküls, die Elektronenbeugungsversuchen entnommen sind, stimmen innerhalb der Messgenauigkeit von $\pm 0{,}02$ Å mit den r_0-Werten der zweiatomigen Moleküle BX überein. Beim Fluorid hingegen bewirkt die gegenseitige Abstossung der Fluoratome eine Lockerung der $(B–F)$-Bindung im vieratomigen Molekül, die zu einer Verkleinerung der Kraftkonstanten und zu einer Vergrösserung des Abstandes zwischen den Fluoratomen und den Zentralatomen führt.

Herrn Prof. Dr. E. Miescher, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, bin ich für seine Ratschläge und seine Hilfe zu herzlichem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich an dieser Stelle Herrn Weyeneth für die vorzügliche Ausführung des Umbaus des Vakuumspektrographen.

---

[44]) E. Miescher, Helv. Phys. Acta **9**, 693 (1937).
[45]) H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc. **45**, 20 (1949).
[46]) R. Samuel, Rev. Mod. Phys. **18**, 103 (1946).

CURRICULUM VITAE.

Am 29. Februar 1924 wurde ich, Max Chrétien, heimatberechtigt in Basel, Liestal und Soulce (Kt. Bern), als Sohn des Walter Chrétien, Ingenieur, und der Louise, geb. Horand, in Basel geboren. Ich besuchte die Basler Schulen und erwarb mir im Frühjahr 1942 am Humanistischen Gymnasium das Maturitätszeugnis. Im Sommersemester 1942 begann ich an der Universität das Studium der Naturwissenschaften in den Fächern Physik, Mathematik, Chemie und physikalischer Chemie. Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1948 und 1949 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Miescher. Seit dem Herbst 1947 bin ich als Assistent an der physikalischen Anstalt der Universität angestellt.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Proff. und Drs.: E. Baldinger, E. Batschelet, P. Buchner, J. J. Burckhardt, H. Erlenmeyer, M. Fierz, P. Huber, W. Kuhn, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, P. Ruggli, A. Speiser, O. Spiess, M. Wehrli, H. Zickendraht.